Zur Kenntnis der Carbodiimide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Gustav Blume,
Leutnant a. D. aus Barr i. E.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1907.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1907.

192

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Lenk.

Per aspera ad astra.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549813_0135

Theoretischer Teil.

Im Anschlusse an die Arbeiten von Hermann Brandt[1]) über Triazole aus Dialkylbenzoylaminoguanidinen habe ich Phenylguanyl-semicarbazide der Form:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C\begin{matrix} =NR \\ \diagdown NHR, \end{matrix}$$

auf ihre Neigung zur Bildung von Endiminotriazolen geprüft. Herm. Brandt hat Acylverbindungen der Endiminotriazole aus Benzhydrazid und Carbodiimiden:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + C(NR)_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C\begin{matrix} =NR \\ \diagdown NHR \end{matrix}$$

in guter Ausbeute gewonnen. Meine Versuche zeigten nun, dass gleich dem Benzhydrazid auch 4-Phenylsemicarbazid leicht von Carbodiimiden addiert wird[2]).

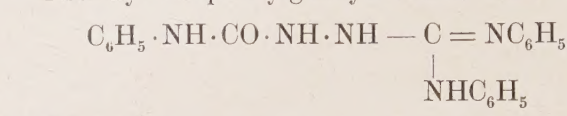
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot + C(NR)_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C\begin{matrix} =NR \\ \diagdown NHR \end{matrix}$$

So erhielt ich bei der Einwirkung von Carbodiphenylimid auf Phenylsemicarbazid:

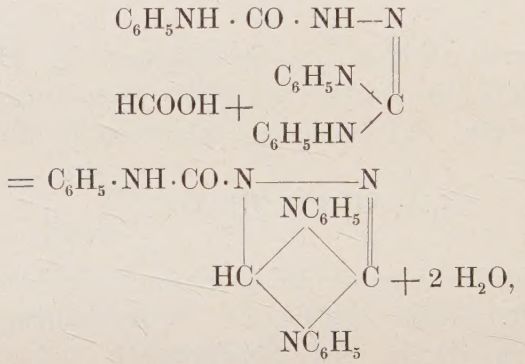
[1]) J. pr. Ch. 74, 537.

[2]) J. pr. Ch. 74, 547.

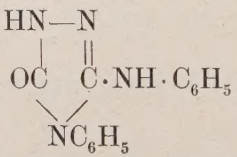
4-Phenyl-1-Diphenylguanyl-semicarbazid



Eine partielle Ringbildung war wie beim Benzoyl-diphenylaminoguanidin[1]) nicht zu beobachten. Auch eine Kondensation mit Ameisensäure etwa in dieser Art:



die bei Trialkylaminoguanidinen so glatt verläuft, trat nicht ein; dagegen erfolgte eine innere Verdichtung unter Austritt von Anilin. Ebenso spaltet das Phenyl-diphenylguanylsemicarbazid beim Schmelzen Anilin ab, und man erhält eine Base, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Busch und Ulmer[2]) aus Aminodiphenylguanidin und Phosgen dargestellten Phenyl-anilido-triazolon:

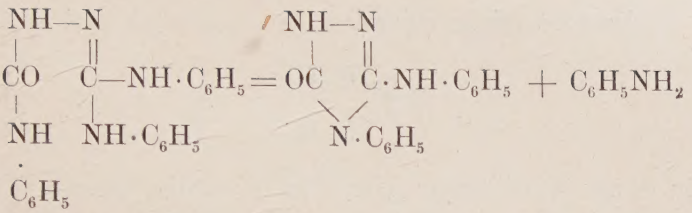


identisch ist. Der Prozeß verläuft also folgendermaßen:

---

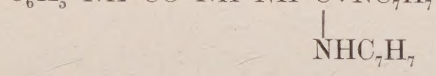
[1]) Brandt, J. pr. Ch. 74, 537.

[2]) Ber. 35, 1716.



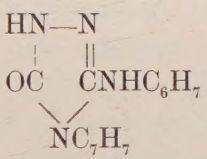
Bei der Einwirkung von Phenylsemicarbazid auf Carbodiorthotolylimid wurde gleich der Phenylverbindung:

4. Phenyl-1-diorthotolylguanyl-semicarbazid gewonnen.



Beim Erhitzen auf Schmelztemperatur gibt die vorliegende Verbindung ebenfalls Anilin ab und man erhält durch Ringschluß das neue Triazolderivat:

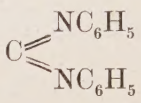
O. Toluido-orthotolyl-triazolon.



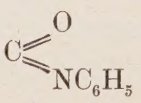
Die vorstehenden Versuche deuten darauf hin, daß bei inneren Condensationen, welche entweder zum heterobizyklischen System der Endiminotriazole oder zu einfachen Aminotriazolen führen können, Molekel der letzteren Art gebildet werden und demnach die Lagerungsverhältnisse in den Endiminotriazolen doch die weniger günstigen zu sein scheinen.

Wider Erwarten gelang es mir nicht, das Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH \cdot C \cdot S \cdot NH \cdot NH_2$ mit Carbodiphenylimid in Reaktion zu bringen.

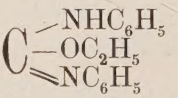
Da Carbodiphenylimid:



in seiner Konstitution ganz dem Phenylisocyanat:

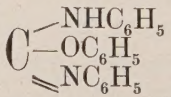


entspricht und dieses sich so leicht mit Alkoholen zu Urethanen verbindet, haben Felix Lengfeld und Julius Stieglitz[1]) das Carbodiphenylimid mit Erfolg in analoge Reaktion gebracht. Sie erhielten auf diese Weise Phenylimidophenylcarbaminsäureäthyläther (Äthyläther des Isidiphenylharnstoffs):



als hellgelb gefärbtes Öl vom Siedepunkt 200°.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß Phenol und seine Derivate analog reagiert. Die Versuche ergaben das gewünschte Resultat, und ich erhielt bei der Einwirkung von Phenol auf Carbodiphenylimid den Phenyläther des Isodiphenylharnstoffs.

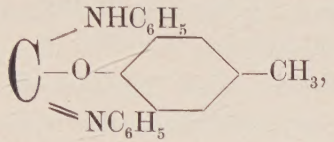


in prächtigen, weißen Nadeln.

Während eine Anlagerung des α-Diimids auch an das homologe p-Kresol stattfindet:

[1]) Ber. 27, 927.

p-Kresoläther des Isodiphenylharnstoffs



ergaben Versuche mit mehrwertigen und höheren Phenolen nicht das gewünschte Resultat. Dagegen machte ich bei diesen Versuchen eine interessante Entdeckung. Beim Schmelzen von α-Diimid mit Resorcin im Ölbad auf 120° gelang es mir, neben Diphenylharnstoff prächtige, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 193° zu isolieren.

Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß sich ein trimolekulares Carbodiphenylimid gebildet hatte. Das Carbodiphenylimid, durch Eintragung von Quecksilberoxyd in die heiße Benzollösung von Sulfocarbanilid oder durch Destillation von α-Triphenylguanidin[1]) als dicke, schwach gelbe Flüssigkeit K. p. 30 218° gewonnen, war bisher in zwei Formen bekannt. Die eine ist die eben erwähnte, ölige α-Modifikation, die bei längerem Stehen oder Verreiben mit Alkohol allmählich fest wird und in die β-Modifikation übergeht. Letztere schmilzt im Zustande vollkommener Reinheit bei 161° und zeigt nur noch geringe Reaktionsfähigkeit. Der Annahme von Schall und Paschkowetzky[2]), daß diese beiden Modifikationen stereoisomer seien, traten W. v. Miller und J. Plöchl[3]) entgegen, indem sie durch Molekulargewichtsbestimmungen feststellten, daß die feste β-Modifikation das dreifache Molekulargewicht besitzt, die

[1]) Weith, Ber. 7, 10 u. 1306.

[2]) Schall, Ber. 25, 2880.

[3]) Ber, 28, 1004.

Verbindungen also, wie schon Laubenheimer[1]) vermutete, in einem polymeren Verhältnis zu einander stehen. Den Resultaten Schall's gegenüber, der drei Carbodiphenylimide fand, nämlich die ölige α-Modifikation, die feste β-Modifikation vom Schmelzpunkt 154—160° und eine γ-Modifikation als gelbliche, amorphe Masse vom Schmelzpunkt 96—99°, stellten W. v. Miller und J. Plöchl[2]) fest, daß das Carbodiphenylimid in der öligen α- und der festen, bei 161° schmelzenden β-Modifikation existiert. Die sogenannte Laubenheimersche[3]) Form vom Schmelzpunkt 154° ist nichts anderes als β-Diimid mit Krystallbenzol. Obwohl durch W. v. Miller und J. Plöchl widerlegt, hat sich Schall von seinen Ansichten nicht abbringen lassen.

Bei meinen Versuchen hatte ich Gelegenheit die Richtigkeit der W. v. Miller und J. Plöchl'schen Behauptung festzustellen. Das Ergebnis meiner Untersuchungen ist also, daß das Carbodiphenylimid in drei Formen und zwar:

1. als ölige α-Modifikation,
2. als krystallinische β-Modifikation vom Schmelzpunkt 161°,
3. als schön krystallisierte γ-Modifikation vom Schmelzpunkt 193°.

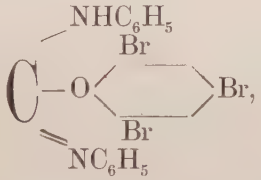
Bei meinen Untersuchungen begegnete mir häufig das hochschmelzende Diimid, weshalb ich zur Ansicht neige, daß die Phenole, analog den beim Cyanamid gemachten Beobachtungen[4]), polymerisierend auf das

---

[1]) Ber. 13, 2156.
[2]) Ber. 28, 1004.
[3]) Ber. 13, 2156.
[4]) Beilstein I. 1435.

α-Diimid einwirken. Das hochschmelzende Diimid ist nur noch sehr wenig reaktionsfähig, läßt sich jedoch beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, wie seine Isomeren, in Diphenylharnstoff überführen. Auf die ergiebigste Gewinnung der hochschmelzenden Modifikation werde ich im experimentellen Teil zurückkommen, will jedoch an dieser Stelle erwähnen, daß sich die β-Modifikation vom Schmelzpunkt 161° bei Gegenwart von Phenolen ebenfalls in die hochschmelzende Form überführen läßt. Auch die substituierten Phenole lassen sich an das α-Diimid anlagern und zwar gelingt dies schon bei Wasserbadtemperatur in Benzollösung, während beim Phenol selbst die Körper im Ölbad zusammengeschmolzen werden mußten. So erhielt ich bei der Einwirkung von Tribromphenol:

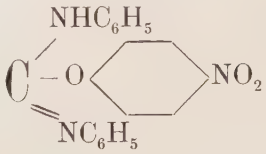
den Tribromphenyläther
des Isodiphenylharnstoffs



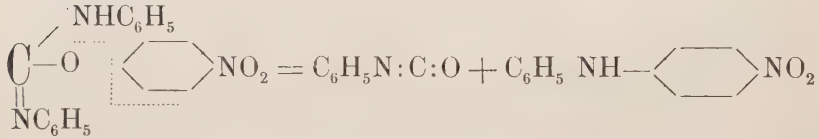
der sich beim Schmelzen unter starkem Geruch nach Tribromphenol zersetzt.

Ein sehr eigentümliches Verhalten zeigen die Nitrophenole. Während sich das p. Nitrophenol nur ungern an Carbodiphenylimid anlagert, und die entsprechenden o- und m-Verbindungen lediglich polymerisierend auf dasselbe einwirken, liefern das stärkersaure Di- und Trinitrophenol leicht den Di-, bezw. Trinitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs. Nachdem es mir nach langen Bemühungen gelungen war,

in geringer Ausbeute den p. Nitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs:



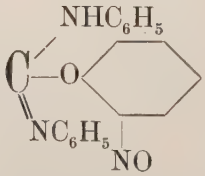
darzustellen, zeigte derselbe ein eigentümliches Verhalten gegen Alkali, das ich bei den leichter gewinnbaren Di- und Trinitroverbindungen näher studieren konnte. Es zeigte sich, daß durch Alkali eine Spaltung in Phenylisocyanat und das entsprechende Nitrophenylamin stattfindet:



Dieselbe Spaltung tritt bei längerem Kochen oder Schmelzen der Nitrophenyläther ein.

Analog den Nitrophenolen greift auch das o-Nitrosophenol als solches, nicht etwa als Oxim, das α-Diimid an.

Der o-Nitrosophenyläther des Isodiphenylharnstoffs

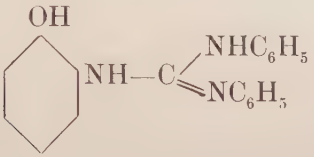


folgt jedoch bei der Einwirkung von Alkali dem Verhalten des Phenyläthers des Isodiphenylharnstoffs, in-

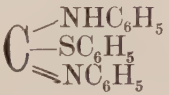
dem er in Diphenylharnstoff und Nitrosophenol gespalten wird.

Bei der Addition des o-Amidophenols an Carbodiphenylimid sind die Verhältnisse anders. Ich konnte konstatieren, daß hier die Amidogruppe in Reaktion getreten war, analog der Einwirkung von Anilin auf Carbodiphenylimid[1]):

O-Oxytriphenylguanidin



Will[2]) gelang es das Phenylimidophenylcarbaminthioäthyl beim Stehenlassen von Carbodiphenylimid und Äthylmercaptan synthetisch darzustellen, eine Reaktion, welche Andreasch[3]) bei der Synthese von Sulfhydantoin aus Cyanamid und Thioglycolsäure in analoger Weise ausgeführt hat. Hierdurch zur näheren Untersuchung veranlasst, wie sich das Thiophenol dem Carbodiphenylimid gegenüber verhält, fand ich, daß sich der Prozeß schon beim Erwärmen in Benzol vollzieht und in reichlicher Ausbeute der Phenyläther des Thiocarbanilids resultiert.



Derselbe wird bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure oder durch Natronlauge, analog dem Phenyl-

---

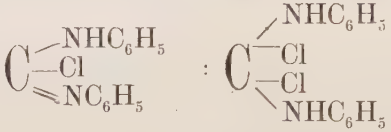
[1]) Weith, Ber. 9, 810.

[2]) Ber. 15, 1308.

[3]) Ber. 13, 1423.

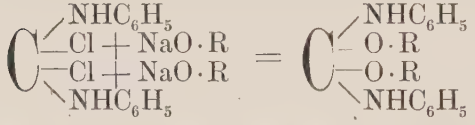
äther des Isodiphenylharnstoffs, in Diphenylharnstoff und Thiophenol gespalten.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von frischbereitetem Carbodiphenylimid haben F. Lengfeld und J. Stieglitz[1]). das Carbodiphenylimidmono- und dichlorid dargestellt.



Bei der Vereinigung des Monochlorids mit Natriumäthylat gewannen sie den schon erwähnten Äthylisodiphenylharnstoff.

Ich habe dieselben Versuche mit Phenolnatrium angestellt, jedoch blieben dieselben ohne Erfolg. Der Gedanke, eine Addition von Natriumäthylat oder -phenolat an Carbodiphenylimiddichlorid zu bewirken, ein Prozeß, der sich folgendermaßen vollziehen konnte:



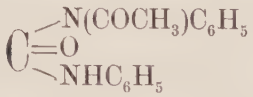
war leider nicht ausführbar. In beiden Fällen resultierte Diphenylharnstoff und β-Carbodiphenylimid.

Meine bei den Nitrophenolen gemachten Beobachtungen brachten mich auf den Gedanken, die Arbeiten Schall's „Über Einwirkung der Fett- und aromatischen Säuren auf α-Carbodiphenylimid“[2]) in analoger Weise zu prüfen. Ich fand jedoch ganz andere Resultate. Schall findet z. B. als Einwirkungsprodukt von Eisessig auf α-Carbodiphenylimid einen

[1]) Ber. 28, R. 778.

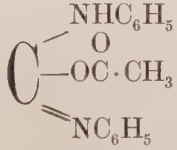
[2]) J. pr. Ch. 64, 261.

Körper vom Schmelzpunkt 105°, den er für einen monoacetylierten symetrischen Diphenylharnstoff hält.



Der von Creath[1]) aus Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid bereitete schmolz bei 115°, während Kühne[2]) denselben Körper aus Acetanilid und Phenylcarbimid erhalten haben will.

Meine nach den angegebenen Vorschriften ausgeführten Versuche ergaben jedoch, daß die Bildung eines monoacetylierten, symetrischen Diphenylharnstoffs überhaupt nicht eintritt. Nach meinen eingehenden Untersuchungen resultiert jedesmal Acetanilid. Auch die nach den Schall'schen Angaben ausgeführten Versuche ergaben, daß bei der Einwirkung von Eisessig auf α-Diimid in der Kälte sofort Acetanilid gebildet wird. Analog dem Verhalten der Phenole kann sich vorübergehend das Additionsprodukt:



gebildet haben, das jedoch sofort in Acetanilid und Phenylisocyanat zerfällt. Trotzdem in der Kälte gearbeitet wurde, war der Geruch des Phenylisocyanats bemerkbar. Es gelang mir auch, das Phenylisocyanat in guter Ausbeute zu isolieren.

Schall[3]) findet auch bei der Einwirkung der Ben-

[1]) Ber. 8, 1181.

[2]) Ber. 17, 2882.

[3]) J. p. Ch. 64, 266.

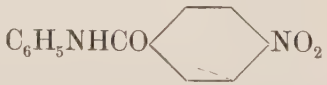
zoesäure ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver Schmelzpunkt 129—130° der Zusammensetzung:

$$C\begin{cases} =O \\ -N(COC_6H_5)C_6H_5, \\ -NHC_6H_5 \end{cases}$$

das sich beim Erhitzen auf 200° in Phenylisocyanat und Benzanilid spalten soll. Dem gegenüber konnte ich nur konstatieren, dass ein solches Additionsprodukt nicht entsteht, sondern bereits in der Kälte Benzanilid und Phenylisocyanat gebildet wird.

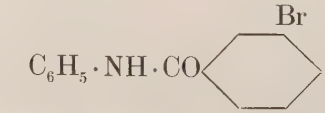
Allem Anscheine nach hat also Schall das Acet- resp. Benzanilid in unreinem Zustande unter den Händen gehabt. Beim weiteren Verfolgen dieser interessanten Reaktionen habe ich, nach Möglichkeit in der Kälte arbeitend, die p-Nitrobenzoesäure und die m-Brombenzoesäure auf das α-Diimid einwirken lassen. Als Reaktionsprodukte erhielt ich in dem einen Fall das von Kekulé [1]) auf anderem Wege gewonnene:

p-Nitrobenzanilid



im anderen Falle das von Kottenhahn [2]) zuerst dargestellte

Anilid der m-Brombenzoesäure:



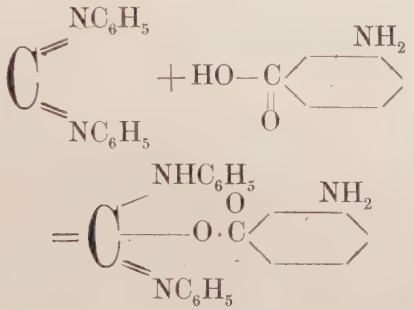
Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den Amidobenzoesäuren insofern, als hierbei ein

[1]) Lehrbuch 3. 552; Beilstein II. 1236.

[2]) A. 264, 174; Beilstein II. 1222.

Additionsprodukt leicht isoliert werden konnte. Allem Anscheine nach wurde hier durch die Gegenwart der Amidogruppe eine gleiche Reaktion verhindert.

Bei mehrstündigem Kochen des α-Diimids mit der m-Amidobenzoesäure in Benzollösung erhielt ich einen Körper, der bei 250—254° unter Zersetzung schmolz und sich als primäre Base erwies. Der Reaktionsverlauf ist nach den Analysen folgender:



m-Amidobenzoesäureester des Isodiphenylharnstoffs.

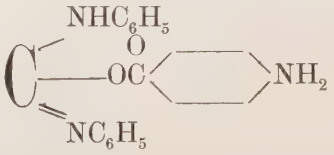
Der beim Schmelzen der Verbindung auftretende markante Geruch nach Phenylisocyanat deutete auf eine Spaltung in dieses und das von C. Engler und L. Volkhausen[1]) durch Reduktion des m-Nitrobenzanilids gewonnene:

m-Amidobenzanilid

Letzteres konnte jedoch nicht isoliert werden, da bei der hohen Temperatur Verkohlung eintrat.

[1]) B. 8, 35.

Dasselbe Resultat erhielt ich in analoger Weise bei der Einwirkung der p-Amidobenzoesäure auf das *a*-Diimid. Die primäre Base:

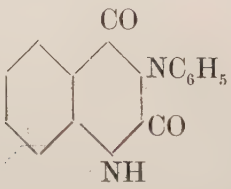


p-Amidobenzoesäureester des Isodiphenylharnstoffs

konnte, obwohl vollkommen in der Hitze gearbeitet wurde, leicht gewonnen werden und spaltet sich beim Schmelzen ebenfalls unter Abgabe von Phenylisocyanat.

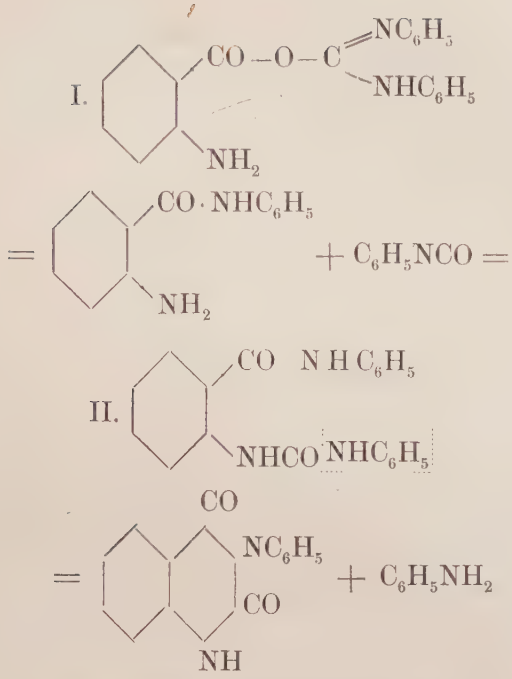
Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Einwirkung der Orthoverbindung auf das *a*-Diimid. Hier tritt unter Abspaltung von Anilin Ringschluss ein und es resultiert ein Körper, der nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch ist mit dem von M. Busch[1]) auf andere Weise hergestellten:

3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin



Der in zwei Phasen verlaufende Gang der Reaktion ist höchstwahrscheinlich folgender:

[1]) J. pr. Ch. 51, 266.



Bei der Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf in Alkohol gelöstes Sulfocarbanilid, wobei in der Siedehitze Bleioxyd bis zur Entschwefelung eingetragen wurde, erhielt Stollé[1]) das Oxim des Diphenylharnstoffs. V. Laske[2]) gelang die Darstellung des Oxims einfacher, indem er β-Carbodiphenylimid mit überschüssigem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung längere Zeit kochte. Nach seinen Angaben entsteht also ein Körper von der Zusammensetzung:

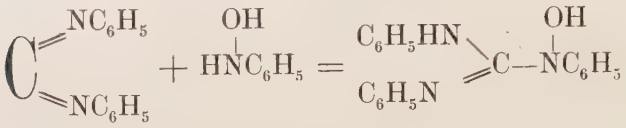
$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!C:NOH$$

wofür er auch einen Konstitutionsbeweis geführt hat.

[1]) B. 32, 2238.

[2]) Inaugural-Dissertation Heidelberg 1901.

Angeregt durch diese Arbeiten habe ich das Verhalten des Phenylhydroxylamins dem α-Carbodiphenylimid gegenüber untersucht und gefunden, daß der Reaktionsverlauf folgender ist:



Die entstandene Verbindung ist also als

n.-Triphenyloxyguanidin

aufzufassen.

Die Richtigkeit der obigen Annahme wurde auch durch das bei der Reduktion erhaltene α-Triphenylguanidin bestätigt.

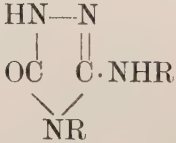
Das Resultat meiner Untersuchungen ist also kurz zusammengefaßt folgendes:

1. Bei der Einwirkung von Phenylsemicarbazid auf α-Carbodiimide entsteht

4-Phenyl-1-Diphenylguanyl-semicarbazid

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH{-}C(=NR){-}NH \cdot R,$$

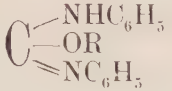
das beim Schmelzen unter Abspaltung von Anilin in Triazolone:



übergeht.

2. Phenol, p-Kresol, Tribromphenol, p-Nitro- di- und trinitrophenol, sowie o-Nitrosophenol addieren sich an α-Diimid unter Bildung

der Phenyläther des Isodiphenylharnstoffs:



Von diesen spalten sich

a) Phenol
p-Kresol
Tribromphenol und
Nitrosophenol

in ihre Komponenten

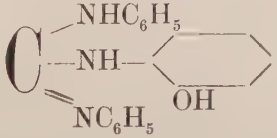
b) p-Nitrophenol
Dinitrophenol
Trinitrophenol

in das entsprechende Diphenylamin und Phenylisocyanat.

3. Thiophenol bildet den Phenyläther des Isothiocarbanilids:

4. o-Aminophenol reagiert mit der Amidogruppe unter Bildung von

o-Oxytriphenylguanidin



5. Von den Carbonsäuren reagieren:

a) Essigsäure
Benzoesäure
m-Brombenzoesäure
p-Nitrobenzoesäure

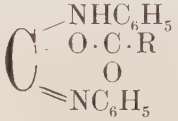
entgegen den Behauptungen Schall's unter Bildung der Anilide

der betreffenden Säuren und Abspaltung von Phenylisocyanat.

b) m-Amidobenzoesäure
p-Amidobenzoesäure

unter Bildung eines:

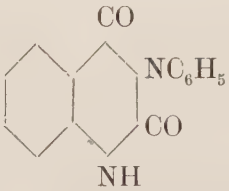
Aminobenzoesäureesters des Isodiphenylharnstoffs.



c) o-Amidobenzoesäure

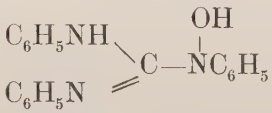
bildet unter Abspaltung von Anilin und Ringschluss:

3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin



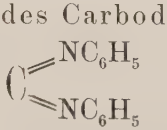
6. Als Produkt der Einwirkung von Phenylhydroxylamin entsteht

n.-Triphenyloxyguanidin



7. Darstellung einer polymeren, bei 193° schmelzenden

γ-Modifikation des Carbodiphenylimids.



Experimenteller Teil.

Produkte der Einwirkung von Carbodiimiden auf 4-Phenylsemicarbazid.

Carbodiphenylimid und Phenylsemicarbazid.

Bei der Darstellung von Phenylcarbaminsäurehydrazid wurde insoferne von der Vorschrift[1]) abgewichen, als die Operation in der Wasserbadkanone im Einschlußrohr vorgenommen und dadurch eine bessere Ausbeute erzielt wurde.

Die bei der Darstellung des Carbodiphenylimids sich ergebende Benzollösung wurde mit der molekularen Menge Phenylsimicarbazid versetzt und erwärmt. Als die Lösung sich zu trüben anfing, wurde das Solvens zum größten Teile abdestilliert und auf Zugabe von Gasolin kristallisierten nun die feinen, weißen Nadeln des

4-Phenyl-1-diphenylguanyl-semicarbazids

$$C_6H_5NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH-C(=N\cdot C_6H_5)-NHC_6H_5$$

aus, die sich ziemlich leicht in heißem Benzol, leichter in Alkohol, kaum in Wasser lösen. Schmelzpunkt 171°. Der Körper besitzt basische Natur, er wird von ver-

[1]) J. pr. Ch. 58, 220.

dünnten Mineralsäuren, sowie auch von Essigsäure leicht aufgenommen.

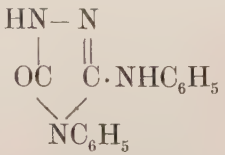
0,1153 g Substanz gaben 0,2935 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

0,1487 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{19}ON_5$:	Gefunden:
C. 69,56	69,42%
H. 5,50	5,49 „
N. 20,28	20,22 „

Erhitzt man das Guanyl-Semicarbazid zum Schmelzen, so macht sich unter Aufschäumen der Masse bald die Abspaltung von Anilin bemerkbar. Nachdem das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, erhält man aus dem Rückstand durch Umkristallisieren aus Alkohol ein Produkt in langen, farblosen Nadeln, die bei 212° schmelzen, von verdünnter Alkalilauge glatt gelöst werden und sich identisch erweisen mit dem zuerst von Busch und Ulmer[1]) aus Aminodiphenylguanidin und Phosgen dargestellten:

Phenyl-anilido-triazolon



Zur Prüfung, ob Ameisensäure auf das Semicarbazid einwirkt, wurde dasselbe mit ersterer im Bombenrohr eine Stunde lang auf 175° erhitzt. Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein dunkles Öl, das mit verdünnter Salzsäure erwärmt wurde. Hierbei schieden

[1]) B. 35, 1720.

sich Kristalle vom Schmelzpunkt 212° ab, und in der Mutterlauge war Anilin nachweisbar. Die Ameisensäure hatte also nur die Abspaltung von Anilin bewirkt.

4-Phenyl-1-diorthotolylguanyl-semicarbazid

$$C_6H_5NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH-C=NC_7H_7$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NHC_7H_7$$

wurde gleich der Phenylverbindung aus Phenylsemicarbazid und Carbodiorthotolylimid gewonnen. Es kristallisiert aus Benzol-Gasolin in feinen, weißen Nadeln, die bei 164° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

0,1468 g Substanz gaben 0,3802 g $C\cdot O_2$ und 0,0836 g H_2O.

0,1333 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 19° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{23}ON_5$:		Gefunden:
C.	70,77	70,63%
H.	6,16	6,37 „
N.	18,76	18,81 „

Beim Erhitzen auf Schmelztemperatur gibt auch die vorliegende Verbindung Anilin ab, wodurch Ringschluß zum:

o-Toluido-orthotolyl-triazolon

$$\begin{array}{l} HN-N \\ | \quad \| \\ OC \quad C\cdot NHC_7H_7, \\ \diagdown \diagup \\ \quad NC_7H_7 \end{array}$$

erfolgt. Das neue Triazolderivat kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 183° schmelzen. Die Substanz wird leicht von Alkohol, schwer von Äther und Benzol, kaum von Ligroïn und Wasser aufgenommen; sie vereinigt in sich schwach basische, wie saure Eigenschaften.

0,2281 g Substanz gaben 40,8 ccm N bei 18° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_4$:	Gefunden:
N 20,0	20,01%

Einwirkung von Phenolen auf α-Carbodiphenylimid.

Einwirkung von Phenol auf α-Diimid.

Der Versuch, das Phenol mit dem α-Diimid in Benzollösung zu binden, blieb erfolglos. Eine Vereinigung der Komponenten glückt indessen, wenn man molekulare Mengen von Phenol und α-Diimid im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Die Körper schmolzen ohne nennenswerte Reaktion zusammen. Die zurückgebliebene, hellbraun gefärbte Masse erstarrte auf Zugabe von Alkohol und, aus letzterem umkristallisiert, kamen die seidenglänzenden Nadeln des Phenyläthers des Isodiphenylharnstoffs.

$$C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

heraus. Der Körper zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chlorform, ziemlich leicht in Ligroïn und ist unlöslich in Wasser. Beim Kochen des Äthers mit Alkohol und Salzsäure sowohl, als auch mit Natronlauge,

wird er in Diphenylharnstoff übergeführt. Im letzteren Falle war nach starkem Einengen der Mutterlauge Phenol gut nachweisbar. Es tritt also durch die Natronlauge Spaltung in die Komponenten ein. Beim Destillieren des Äthers tritt Zersetzung ein und starker Geruch nach Phenol ist wahrnehmbar. Ausbeute ca. 70% der theoretischen Menge. Schmelzpunkt 96°.

0,1732 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 23° und 742 mm Druck.

0,1807 g Substanz gaben 0,5238 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2$:	Gefunden:
C. 79,16	79,06%
H. 5,6	6,02 „
N. 9,72	9,79 „

Darstellung des oxalsauren Salzes des Phenyläthers des Isodiphenylharnstoffs.

Man gibt zur ätherischen Lösung des Äthers eine solche von Oxalsäure. Das sich ausscheidende Oxalat kristallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 149° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich in Alkohol, etwas in Benzol, Äther und ist löslich in heißem Wasser.

0,1572 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

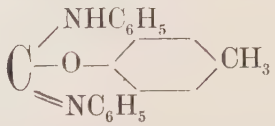
Berechnet für:

$$\left(C\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}\right)_2 \quad \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$$

$C_{40}H_{34}O_6N_4 = 8{,}40\%$ N.
gefunden $= 8{,}41\%$ N.

Anlagerung von p-Kresol an α-Diimid.

Der p-Kresoläther des Isodiphenylharnstoffs



wurde gleich der Phenolverbindung gewonnen, indem man molekulare Mengen von p-Kresol und α-Diimid im Ölbad auf 150—160° erhitzte. Behandelt man die zurückgebliebene Schmelze mit abs. Alkohol, so löst sich ein Körper, der in Nadeln vom Schmelzpunkte 111° kristallisiert. Ausbeute ca. 70% der theoretischen Menge. Der Körper zeigt basische Eigenschaften, wird leicht von Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform aufgenommen und ist unlöslich in Wasser.

0,1749 g Substanz ergaben 14,9 ccm N bei 20° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N 9,27	9,46%

Versuche mit Resorcin und Carbodiphenylimid.

Der Versuch, die Körper in Benzollösung durch längeres Kochen zu vereinigen, mißlang sowohl bei Wasserbadtemperatur, wie im Einschlußrohr in der Wasserbadkanone. Die Körper im Ölbad auf 160—170° geschmolzen, hinterließen eine dunkel gefärbte Schmelze. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Natronlauge versetzt, worauf ein amorpher, roter Niederschlag fiel. Die Mutterlauge mit Essigsäure angesäuert, liefert ebenfalls einen roten Niederschlag, der sich als unverändertes Resorcin erwies.

In dem Gedanken, daß die Temperatur zu hoch sei, wurden molekulare Mengen im Ölbad auf ca. 120° erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten umkristallisiert, und es resultierte neben Diphenylharnstoff ein Körper vom Schmelzpunkte 193°, der sich als polymeres Carbodiphenylimid erwies. Auf die Gewinnung dieses trimolekularen Körpers werde ich später zurückkommen. Ebenso blieben Versuche im Bombenrohr bei 120—130° erfolglos.

Versuche einer Anlagerung von Hydrochinon, Pyrogallol, β- und α-Naphtol an Carbodiphenylimid.

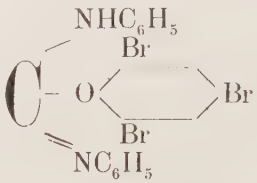
Alle Versuche, die eben genannten Körper mit dem α-Diimid in Reaktion zu bringen, blieben erfolglos. Dagegen begegnete mir häufig, besonders beim Arbeiten mit höheren Phenolen, das trimolekulare Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkte 193°. Dieselben Resultate erhielt ich beim Arbeiten mit der festen, bei 161° schmelzenden β-Modifikation.

Einwirkung der substituierten Phenole auf α-Diimid.

Anlagerung von Tribromphenol an α-Diimid.

5 g Thiocarbanilid wurden in das α-Diimid verwandelt und letzteres mit der berechneten Menge Tribromphenol in Benzollösung mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert, und aus der eingeengten Flüssigkeit kam ein weißer Körper heraus, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 104° zeigte. Die schönen, weißen, seidenglänzenden Nadeln des:

Tribromphenyläthers des Isodiphenylharnstoffs.



zeigen schwach basische Eigenschaften, werden leicht von Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht von Gasolin aufgenommen und sind unlöslich in Wasser. Bei der Behandlung mit Natronlauge tritt Spaltung in die Komponenten ein.

Beim Schmelzen erfolgt unter starkem Geruch nach Tribromphenol Zersetzung. Ausbeute ca. 70% der theoretischen Menge.

0,1616 g Substanz 7,7 ccm N bei 17° und 726 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{13}OBr_3N_2$:	Gefunden:
N. 5,34	5,25%

Einwirkung von p-Nitrophenol auf α-Diimid.

Der Versuch, das p-Nitrophenol an das α-Diimid anzulagern, wurde auf verschiedene Art und Weise angestellt.

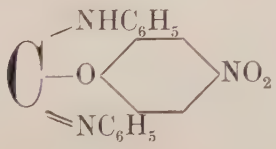
Beide Körper, in Benzollösung längere Zeit gekocht, ergaben neben geringen Mengen Diphenylharnstoffs in der Hauptsache polymeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkte 193°, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden. Das gewünschte Kondensationsprodukt war in Spuren vorhanden, konnte jedoch nicht isoliert werden. (Eine Probe in Alkohol aufgenommen, gab nach Zusatz von einem Tropfen Alkali die charakteristische Rotfärbung).

Bei einem anderen Versuch wurde das *a*-Diimid in Aceton gelöst und scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, um Carbodiphenylimiddichlorid zu erhalten. Die gut getrocknete, berechnete Menge des Natriumsalzes der p-Nitroverbindung wurde hinzugegeben und das Gemenge erwärmt. Auch dieser Versuch blieb erfolglos, indem sich neben Chlornatrium nur Diphenylharnstoff gebildet hatte.

Versuche im Bombenrohr oder in der Wasserbadkanone in Benzol- oder alkoholischer Lösung lieferten keine besseren Resultate.

Geringe Ausbeuten gewannen wir, als wir beide Körper im Ölbade auf 130° erhitzten, die Schmelze in Alkohol lösten und durch Zusatz von Natronlauge und Wasser den gebildeten Diphenylharnstoff abtrennten. Nach dem Ausäthern der Mutterlauge wurde die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand, in Benzol aufgenommen, ergab nach sehr langem Stehen die bei 134° schmelzenden, derben Krystalle des

p-Nitro-Phenyläthers des Isodiphenylharnstoffs.



Der Körper zeigt schwach basische Eigenschaften und löst sich in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther.

Eine Probe, in Alkohol gelöst und mit Alkali versetzt, erzeugt Rotfärbung. Ausbeute gering.

0,0544 g Substanz gaben 6,2 ccm N. bei 20° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
N. 12,61	12,69 %

Wegen der geringen Ausbeute war eine eingehendere Untersuchung der Verbindung nicht möglich. Nachstehender Versuch bestätigt jedoch die oben erwähnte Zusammensetzung.

Versetzt man die alkoholische, alkalische Lösung des Nitrophenyläthers mit Essigsäure, so scheidet sich ein Körper in Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 131° zeigen. Wegen der geringen Ausbeute konnte die Substanz nicht analysiert werden. Nach den Erfahrungen, die ich bei den leichter gewinnbareren Di- und Trinitroverbindungen gemacht habe, ist durch den Zusatz von Alkali eine Spaltung in Phenylisocyanat und:

p-Nitrodiphenylamin[1])

eingetreten.

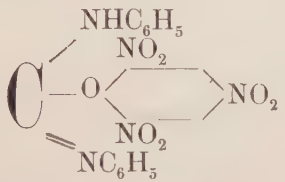
Einwirkung von o- und m-Nitrophenol auf α-Diimid.

Versuche, eben genannte Körper mit dem α-Carbodiphenylimid in Reaktion zu bringen, wurden in derselben Weise wie bei dem p-Nitrophenol angestellt, ergaben jedoch nicht das gewünschte Resultat. Es entstand vielmehr in reichlicher Ausbeute das schon erwähnte, polymere Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkte 193°, so daß ich zur Ansicht neige, daß die

[1]) Ber. 15, 826.

Phenole, wie beim Cyanamid[1]), polymerisierend auf das Carbodiphenylimid sowohl in der α-Modifikation, als auch, wie ein Versuch lehrte, auf die β-Modifikation einwirken.

Trinitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs.



Dieser Körper wurde bei einstündigem Kochen molekulare Mengen von Pikrinsäure und α-Diimid in Benzollösung und Abdestillieren des größten Teiles des Lösungsmittels in reichlicher Ausbeute gewonnen. Er kristallisiert aus Alkohol in rautenförmigen Blättchen, aus Benzol in derben, spießförmigen Kristallen, vom Schmelzpunkte 206°. Dieselbe Reaktion zeigt auch die β-Modifikation.

Nach seinen Eigenschaften schwach basisch, löst sich der Körper leicht in Benzol, schwer in Alkohol und ist fast unlöslich in Wasser.

0,1811 g Substanz gaben 0,3558 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

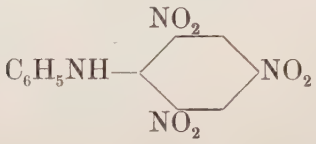
0,1881 g Substanz gaben 27,9 ccm N bei 18° und 742 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N_5O_7$:	Gefunden:
C 53,9	53,58 %
H 3,07	3,13 %
N 16,54	16,63 %.

[2]) Beilstein I. 1435.

Gibt man zur alkoholischen Lösung des Trinitrophenyläthers einige Tropfen Alkali, so färbt sich bei geringer Erwärmung die Flüssigkeit dunkelrot, und auf Zusatz von Essigsäure kommt das

asym. Trinitrodiphenylamin



heraus, das aus Alkohol in prächtigen, gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkte 179° kristallisiert. Durch das Alkali ist also eine Spaltung des Trinitrodiphenyläthers in Phenylisocyanat und das eben erwähnte Diphenylaminderivat erfolgt.

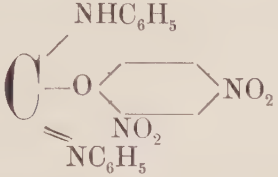
Wie spätere Versuche lehrten, tritt dieselbe Reaktion bei längerem Kochen des Trinitrodiphenyläthers in alkoholischer- oder Benzollösung, ebenso beim Schmelzen, ein. Bei eben erwähntem Erhitzen auf den Schmelzpunkt ist der markante Geruch nach Phenylisocyanat deutlich wahrnehmbar. Das asym. Trinitrodiphenylamin zeigt schwach explosive Eigenschaften.

0,1556 g Substanz gaben 0,2719 g CO_2 und 0,0436 H_2O.

0,1771 g Substanz gaben 28,5 ccm N bei 19° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_8O_6N_4$:	Gefunden:
C 47,36	47,60 %
H 2,63	3,14 %
N 18,42	18,12 %.

Dinitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs.

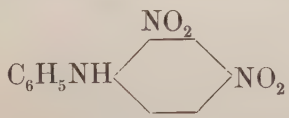


5 g Thiocarbanilid wurden entschwefelt und das *a*-Diimid mit 4 g fein zerriebenem Dinitrophenol mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der größte Teil des Solvens abdestilliert war, schieden sich bereits Kristalle ab. Die Hauptmenge des Kondensationsproduktes wurde jedoch gewonnen, als man den öligen Rückstand in Alkohol in der Hitze löste. Nach dem Erkalten schied sich die Dinitroverbindung in kleinen, enganeinander gelagerten, hellgelben Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 135° zeigen. Der Körper wird von Benzol und Aceton leicht, schwerer von Alkohol aufgenommen und ist fast unlöslich in Wasser. Er zeigt schwach basische Eigenschaften und folgt in dem Verhalten gegen Alkali dem vorher erwähnten Trinitrodiphenyläther des Isodiphenylharnstoffs. Ausbeute ca. 70% der berechneten Menge.

0,1917 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5N_4$:	Gefunden:
N 14,81	14,78%

Zur Herstellung des Dinitrodiphenylamins:



wurde der Dinitrodiphenyläther in ca. 80%igem Alkohol gelöst und ein par Tropfen Natronlauge hinzu-

gegeben. Die sich sofort blutrot färbende Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser oder auf Zusatz von Essigsäure das eben erwähnte Diphenylaminderivat in prächtigen, langen, roten Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 156° zeigen. Der in der Mutterlauge nachweisbare Diphenylharnstoff deutete auf eine Abspaltung von Phenylisocyanat hin.

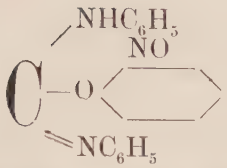
0,1596 g Substanz gaben 0,3274 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

0,1874 g Substanz gaben 27,1 ccm N. bei 23° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4N_3$:	Gefunden:
C 55,59	55,95%
H 3,47	4,04 „
N 16,21	16,10 „

Einwirkung von o-Nitrosophenol auf α-Carbodiphenylimid.

Molekulare Mengen beider Körper wurden in Benzollösung kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt (langes Kochen ist zu vermeiden, da hiedurch die Ausbeute beeinträchtigt wird). Als sich die Lösung blutrot färbte, wurde das Kochen eingestellt und von Verunreinigungen abfiltriert. Das im Filtrat sich ausscheidende Gemenge wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton gereinigt. Aus letzterem, in sechsseitigen, hellbraunen, prismatischen Säulen kristallisierend, schmilzt es bei 132—136°. Der o-Nitrosophenyläther des Isodiphenylharnstoffs



zeigt sowohl schwach basische, wie schwach saure Eigenschaften.

Bei der Reduktion der Nitrosoverbindung, die

1. mit Zinkstaub und Essigsäure,
2. mit Aluminiumamalgam in alkoholischer Lösung,
3. mit Schwefelammonium

ausgeführt wurde, resultierte stets Diphenylharnstoff. Um die Substanz in ihrem Verhalten gegen Alkali zu prüfen, wurde sie in Alkohol gelöst, einige Tropfen Natronlauge hinzugegeben und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser schied sich reichlich Diphenylharnstoff ab. In der Mutterlauge war o-Nitrosophenol leicht nachzuweisen. Um das Nitrosophenol zu isolieren, wurde die Mutterlauge fast ganz eingeengt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die mit Tierkohle geschüttelte, gut getrocknete Ätherlösung schied beim Verdunsten das o-Nitrosophenol ab. Ausbeute ca. 60% der theorethischen Menge.

0,1267 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 18° und 728 mm Druck.

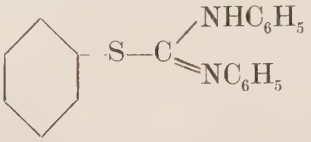
Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N_3$:	Gefunden:
N 13,24	13,11%

Phenyläther des Isothiocarbanilids.

Eine Anlagerung von Thiophenol an α-Diimid gelingt leicht bei mehrstündigem Kochen molekularer Mengen in Benzollösung.

Beim Einengen des Lösungsmittels kristallisiert der

Phenyläther des Isothiocarbanilids



in weißen Nadeln aus, die bei 75° schmelzen. Der schwach basische Körper löst sich leicht in Benzol, warmem Alkohol, Äther und Chloroform. Bei der Behandlung sowohl mit Alkohol und Salzsäure, wie mit Natronlauge, folgt er dem Verhalten des Phenyläthers des Isodiphenylharnstoffs, d. h. er wird in Diphenylharnstoff und Thiophenol zerlegt. Beim Schmelzen entsteht starker Geruch nach Thiophenol. Ausbeute gut.

0,1674 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° und 742 mm Druck.

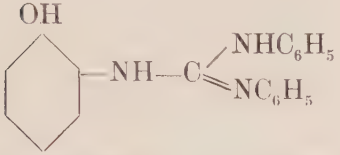
Berechnet für $C_{19}H_{16}SN_2$:	Gefunden:
N 9,21	9,20%

Einwirkung von o-Amidophenol auf α-Diimid.

Abweichend von dem bisherigen Verhalten der Phenole greift das o-Amidophenol das α-Diimid mit der Amidogruppe an.

5 g Thiocarbanilid wurden in das α-Diimid verwandelt, zur Benzollösung desselben das fein zerriebene o-Amidophenol hinzugegeben und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde sofort filtriert und aus dem sich ausscheidenden Kristallbrei das

o-Oxytriphenylguanidin



nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Der Körper schmilzt bei 131—132° und färbt sich beim Stehen über Schwefelsäure braun. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, salzsaurem Wasser, wird aber von Wasser selbst nicht aufgenommen. Er gibt keine Reaktion auf primäre Amine; daher ist anzunehmen, daß die Amidogruppe in Reaktion getreten ist. Die Verbindung ist stärker basisch wie sauer; sie wird beim Kochen mit Natronlauge nicht gespalten. Ausbeute 3,2 g.

0,1289 g Substanz gaben 0,3560 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

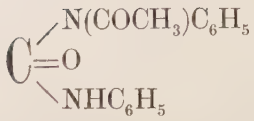
0,1175 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20° und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
C 75,24	75,32%
H 5,61	5,75 „
N 13,86	13,75 „

Widerlegung der Schall'schen Behauptungen betr. die Einwirkung von Essigsäure und Benzoesäure auf α-Diimid[1]).

Schall findet als Einwirkungsprodukt der Essigsäure auf α-Diimid einen monoacetylierten, sym. Diphenylharnstoff der Zusammensetzung:

[1]) J. pr. Ch. 64, 261.



Meine Versuche ergaben jedoch, daß beim Zusammenbringen molekularer Mengen von Eisessig und α-Diimid in kalter Benzollösung lediglich Acetanilid gebildet wird. Die Lösung scheidet nach einigem Stehen, schneller beim Einengen, Nadeln ab, die, aus Wasser umkristallisiert, den scharfen Schmelzpunkt 112° zeigen und sich auch in ihrem sonstigen Verhalten durchaus mit Acetanilid identifizieren lassen. Es war sofort starker Geruch nach Phenylisocyanat bemerkbar. Auch die nach den Schall'schen Angaben in Ligroïn ausgeführten Versuche ergaben eben erwähntes Resultat.

Der von Schall gefundene Körper schmilzt bei 105°. Creath [1]) und Kühne [2]) fanden einen solchen von 115°.

Hierdurch angeregt, unterzog ich auch die letztgenannten Arbeiten einer eingehenden Untersuchung. Genau nach der Vorschrift verfahrend, wurden 2 g gut getrocknetes Acetanilid mit 1,9 g Phenylcyanat im Schwefelsäurebade auf 150° erhitzt und nach Ablauf von 2 Stunden die Schmelze in Benzol kalt aufgenommen. Alsbald schieden sich reichlich farblose Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 112° zeigten und sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften als unverändertes Acetanilid erwiesen.

Den Angaben Creath's folgend, wurden 2 g Diphenylguanidin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid im Bombenrohr 2 Stunden lang auf 150°

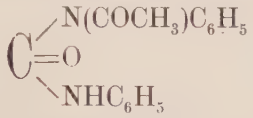
---

[1]) B. 8, 1181.

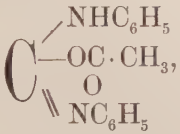
[2]) B. 17, 2882.

erhitzt. Der Inhalt der Röhre löste sich unter Zurücklassung einer kleinen Menge teeriger Substanz vollständig in heißem Wasser. Beim Erkalten scheidet die Lösung farblose Blätter ab, die ebenfalls mit Acetanilid identisch sind.

Die Bildung eines Körpers,

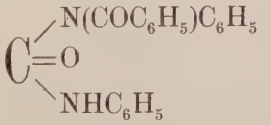


wie ihn Creath und Kühne angeben, tritt also ebenfalls nicht ein. Nach meinen Erfahrungen kann sich bei der Einwirkung von Eisessig auf α-Diimid vorübergehend ein Additionsprodukt:



gebildet haben, das jedoch nicht isoliert werden kann, sondern sofort in oben erwähnter Weise gespalten wird.

Bei der Einwirkung von Benzoesäure auf α-Diimid findet Schall ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver vom Schmelzpunkte 129—130°, dem er die Zusammensetzung:



gibt. Beim Erhitzen auf 200° soll sich dieser Körper in Phenylisocyanat und Benzanilid spalten.

Meine in derselben Art und Weise in der Kälte angestellten Versuche ergaben, daß die Abspaltung

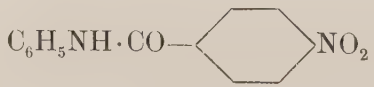
von Phenylisocyanat und die Bildung von Benzanilid ohne das geringste Erwärmen der Lösung vor sich geht.

Um das Phenylisocyanat zu isolieren, und die Ausbeute zu erfahren, wurden 15 g Sulfocarbanilid entschwefelt und zur kalten Benzollösung des Diimids die berechnete Menge Benzoesäure hinzugegeben. Nachdem das sich bald ausscheidende Benzanilid abfiltriert war, wurde das Benzol unter peinlichster Vermeidung von Wasser völlig verjagt und der Rückstand fraktioniert. Bei 169° ging in einer Ausbeute von etwa 3 g das Phenylisocyanat über.

Einwirkung der p-Nitrobenzoesäure auf α-Diimid.

Die Reaktion verläuft hier in analoger Weise wie bei eben beschriebenen Beispielen. Wegen der Schwerlöslichkeit der p-Nitrobenzoesäure war der Versuch in der Kälte nicht ausführbar. Molekulare Mengen beider Körper wurden in Benzollösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze schieden sich kleine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 204° ab; außerdem war intensiver Geruch nach Phenylisocyanat bemerkbar.

Nach den Löslichkeitsverhältnissen und den sonstigen Eigenschaften ist der Körper identisch mit dem von Kekulé[1]) dargestellten p-Nitrobenzanilid. Ausbeute gut.



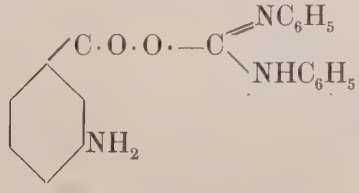
[1]) Lehrbuch 3 552; Beilstein II 1236.

Das Anilid der m-Brombenzoesäure:

erhielten wir beim Eintragen berechneter Mengen von m-Brombenzoesäure in die kalte Benzollösung des α-Carbodiphenylimids. Bereits in der Kälte tritt Spaltung in Phenylisocyanat und den eben erwähnten, von Kottenhahn[1]) zuerst dargestellten Körper ein. Ausbeute gut.

Einwirkung der m-Amidobenzoesäure auf α-Diimid.

Wider Erwarten zeigten die Amidobenzoesäuren ein ganz anderes Verhalten. 4 g Thiocarbanilid wurden entschwefelt und zur Benzollösung des α-Diimids 2,4 g m-Amidobenzoesäure hinzugegeben. Nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade schied sich in der Hitze ein weißer Kristallbrei ab. Nach dem Abfiltrieren wurde ein Teil in wenig Pyridin gelöst und mit Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen (schneller beim Verdünnen mit Wasser in der Hitze) schieden sich silberglänzende Blättchen ab, die bei 250—254° unter Zersetzung schmelzen. Das Additionsprodukt der m-Amidobenzoesäureester des Isodiphenylharnstoffs:



[1]) A. 264, 174; Beilstein II 1222.

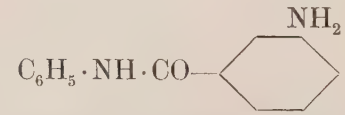
geht beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Lösung und gibt alle Reaktionen auf primäre Amine (besonders deutlich mit Natriumnitrit und β-Naphtol). Demnach ist die Carboxylgruppe in Reaktion getreten. Der Körper löst sich leicht in Pyridin, schwer in heißem Alkohol, nur etwas in Benzol und ist unlöslich in Wasser. Ausbeute 4 g.

0,1336 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 16° und 732 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N 12,68	12,77 %.

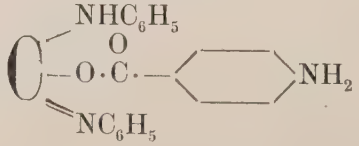
1 g des Additionsproduktes wurde im Paraffinbade eine Stunde lang auf den Schmelzpunkt erhitzt. Markanter Geruch nach Phenylisocyanat zeigte an, daß offenbar Spaltung in dieses und das von Engler und Volkhausen[1]) dargestellte

m-Amidobenzanilid:



eintrat. Da wegen der hohen Temperatur Verkohlung eintrat, konnte die Reaktion nicht näher verfolgt werden. Erhitzt man den m-Amidobenzoesäureester mit Alkohol und Salzsäure, so tritt Spaltung in Diphenylharnstoff und m-Amidobenzoesäure ein.

p-Amidobenzoesäureester des Isodiphenylharnstoffs.

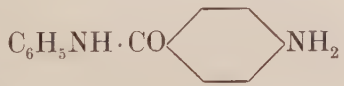


[1]) B. 8, 35.

Molekulare Mengen wurden in Benzollösung vereinigt und mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Allmählich trübte sich die Flüssigkeit, und es schied sich in der Hitze ein weißer Kristallbrei ab. Derselbe wurde in Pyridin gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und der Körper mit Wasser gefällt. Die mikroskopisch kleinen, weißen Nadeln schmelzen über 300° und geben alle Reaktionen eines primären Amins. Der Körper löst sich leicht in Pyridin, wird schwer von heißem Alkohol und Benzol, fast gar nicht von Wasser aufgenommen. Ausbeute gut.

Das Additionsprodukt in analoger Weise wie bei der m-Verbindung zum Schmelzen erhitzt, entwickelt Phenylisocyanat, während der Rückstand verkohlt. Nach meinen Erfahrungen liegt die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, daß sich

p-Amidobenzanilid



abspaltet, das aber bei der hohen Temperatur sofort wieder zerstört wird.

0,1383 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 15° und 730 mm Druck.

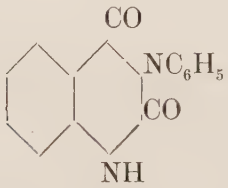
Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N_3$:	Gefunden:
N 12,68	12,67 %.

Einwirkung von o-Amidobenzoesäure auf α-Diimid.

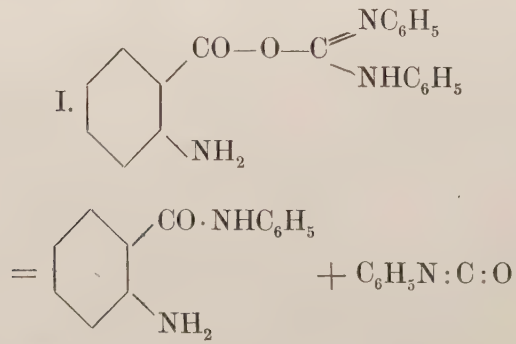
Zur Benzollösung des Carbodiphenylimids wurde die abgewogene Menge Anthranilsäure in der Kälte hinzugegeben. Beim Erwärmen trat Lösung ein, bald darauf trübte sich die Flüssigkeit wieder und bei

weiterem Kochen schied sich ein weißer Kristallbrei ab, der, nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, bei 272° schmilzt. Die kleinen, weißen Nadeln erwiesen sich nach ihrer Löslichkeit und ihren sonstigen Eigenschaften identisch mit dem von M. Busch[1]) durch Oxydation des 3-Phenylketotetrahydrochinazolins hergestellten:

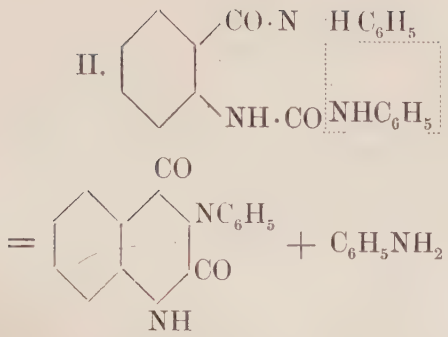
3-Phenyldiketotetrahydrochinazolin



Der in zwei Phasen verlaufende Gang der Reaktion ist höchstwahrscheinlich derart, daß zunächst Phenylisocyanat abgespalten wird, welches dann mit der freien Amidogruppe in Reaktion tritt. Unter Austritt von Anilin erfolgt dann Ringschluß:



[1]) J. pr. Ch. 51, 266.

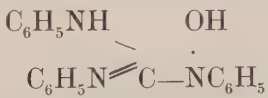


Tatsächlich war auch in der Mutterlauge Anilin nachweisbar. Der Körper ist fast unlöslich in Benzol, Äther und Wasser, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in siedendem Eisessig. Er wird von wässrigem Alkali leicht aufgenommen und zeigt bei längerem Stehen blaue Fluorescens.

0,1489 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 20° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N 11,75	11,76%

N.-Triphenyloxyguanidin.



5 g Thiocarbanilid wurden in das α-Diimid verwandelt, und zur kalten Benzollösung desselben 2,4 g Phenylhydroxylamin hinzugeben. Nach einigen Minuten färbt sich die Lösung wunderschön hellgrün und wird warm. Hierauf trübt sie sich wieder, und es scheidet sich Diphenylharnstoff ab. Von diesem wurde abfiltriert und nach dem Einengen schied sich ein hellbrauner Körper in kleinen Nadeln ab, der, aus Alkohol

umkristallisiert, den Schmelzpunkt 154° zeigt. Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich leicht in warmen Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther und ist unlöslich in Wasser. Ausbeute etwa 4 g.

Zur Feststellung, wie das Phenylhydroxylamin reagiert hatte, wurde der Körper reduziert. 1 g der Verbindung wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von frisch bereitetem Aluminiumamalgam versetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde filtriert, und beim Erkalten schieden sich im Filtrat Nadeln ab, die sich nach Schmelzpunkt 143° und sonstigem Verhalten als Triphenylguanidin erwiesen. Also hat das Phenylhydroxylamin mit dem H. Atom der Amidogruppe reagiert.

0,1576 g Substanz gaben 19,9 ccm N bei 20° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
N 13,86	13,90%

Versuche mit Carbodiphenylimiddichlorid und Natriumäthylat, resp. -Phenolat.

Das Dichlorid wurde nach Methode Lengfeld und J. Stieglitz[1]) dargestellt und in scharf getrocknetem Zustande mit zwei Molekülen Natriumäthylat in Benzollösung zusammen gebracht. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, mußte die Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Hierauf wurde sofort von einem Gemenge, das sich als Diphenylharnstoff und Chlornatrium erwies, abfiltriert und die Mutterlauge stehen gelassen. Alle weiteren Aus-

[1]) Ber. 28, R. 778.

scheidungen erwiesen sich jedoch wieder als Diphenylharnstoff und aus der auf einige ccm eingeengten Lösung kristallisierte auf Zusatz von Gasolin β-Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkte 161°.

Dieselben Resultate erhielten wir bei längerem und kürzerem Erhitzen. Auch die mit Phenolnatrium und Carbodiphenyldichlorid angestellten Versuche ergaben negative Resulate.

Polymeres Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 193°.

Das bei meinen Versuchen schon so oft erwähnte Carbodiphenylimid vom Schmelzpunkt 193° wird am besten gewonnen, indem man in die Benzollösung des α-Diimids gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas einleitet, nachdem man die berechnete Menge Phenol hinzugegeben hatte. Hierauf destilliert man das Benzol ab und löst das zurückbleibende Öl in Alkohol. Es scheiden sich alsbald Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 193° zeigen und sich nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen als polymeres Carbodiphenylimid erweisen. Ausbeute ca. 70% der theoretischen Menge.

0,1602 g Substanz gaben 0,4736 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

0,1832 g Substanz gaben 23,6 ccm N bei 20° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden:
C 80,41	80,63%
H 5,15	5,49%
M 14,43	14,35%

Die nach Landsberger[1]) in Aceton ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen (Siedemethode) ergaben:

1. Angew.: 0,3378 g Siedepunktserhöhung 0,13° Gewicht des Lösungsmittels 9,7822 g.

2. Angew.: 0,3069 g Siedepunktserhöhung 0,11° Gewicht des Lösungsmittels 10,2931 g.

Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_2)3$:	Gefunden:
1. 582	589
2. „	601

Der Körper zeigt basische Eigenschaften, löst sich in Benzol, heissem Alkohol, Aceton und Äther, wird jedoch von Wasser nicht aufgenommen.

In ziemlicher Ausbeute entsteht das polymere Diimid:

1. beim Schmelzen des α-Diimids mit Resorcin im Ölbade auf 120°,
2. beim Schmelzen des α-Diimids mit m-Nitrophenol im Ölbade auf 160°,
3. beim Kochen des α-Diimids mit o- oder p-Nitrophenol in Benzollösung,
4. beim Zusammenschmelzen des α-Diimids mit α- oder β-Naphtol auf 160°.

Nach den gemachten Beobachtungen scheinen also die Phenole die Eigenschaft zu besitzen, das ölige und, wie Versuche lehrten, auch das feste, bei 161° schmelzende Carbodiphenylimid in die hochschmelzende trimolekulare Form umzulagern.

Dieselbe Beobachtung ist beim Cyanamid[2]) gemacht

---

[1]) Ber. 31, 458.

[2]) Beilstein I, 1435.

worden, das beim Erwärmen mit Phenol und absol. Alkohol in das polymere Dicyanamid übergeht.

Ich habe nun die drei Modifikationen einer näheren Untersuchung unterworfen.

Der Versuch, ein Pikrat des α-Diimids herzustellen, mißlang.

Die zu diesem Zwecke in a)-Äther- b)-Benzollösung zusammen gebrachten Körper lieferten in ganz geringer Ausbeute den schon erwähnten

Trinitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs.

Das α-Diimid erstarrt mit Alkohol verrieben zu einem Brei mikroskopischer Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 161° zeigten.

Wie schon oben erwähnt, läßt sich diese β-Modifikation in derselben Art und Weise in die hochschmelzende γ-Modifikation umwandeln.

Mit Pikrinsäure in Benzollösung gekocht, liefert die β-Modifikation in guter Ausbeute den

Trinitrophenyläther des Isodiphenylharnstoffs.

Die von mir aufgefundene, hochschmelzende γ-Modifikation zeigt indessen nur noch wenig Reaktionsfähigkeit, läßt sich aber, wie seine Isomeren, durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Diphenylharnstoff überführen.

Eine Reaktion mit Pikrinsäure war nicht zu erreichen.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Busch auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Überlassung der Arbeit, sowie die vielfache Anregung und Unterstützung bei der Ausführung derselben.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Blume, protest., Preuße, Sohn des Baumeister Heinrich Blume und Wilhelme Blume, bin am 3. Oktober 1880 zu Barr i/E. geboren, absolvierte das humanistische Gymnasium zu Wiesbaden und trat im März 1900 als Fahnenjunker in das 1. Ob.-Els. Feld.-Art.-Rgt. Nr. 15 ein. Oktober 1901 wurde ich Offizier, nahm aber Oktober 1904 den Abschied und widmete mich dem Studium der Chemie in Erlangen. Während der langen Ferien hatte ich oft Gelegenheit mich in Privatlaboratorien zu München und Nürnberg, sowie im Zement- und Hüttenfach umzusehen.